

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 3/37		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/37598		
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02113		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. November 1996 (28.11.96)			
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Mai 1996 (17.05.96)		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).			
(30) Prioritätsdaten: 195 19 337.7 26. Mai 1995 (26.05.95) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).					
(72) Erfinder; und					
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BOECKH, Dieter [DE/DE]; Zeppelinstrasse 3, D-67117 Limburgerhof (DE). JÄGER, Hans-Ulrich [DE/DE]; Erschigweg 31, D-67434 Neustadt (DE). FUNHOFF, Angelika [DE/DE]; Robert-Bosch-Strasse 3, D-69198 Schriesheim (DE). SCHADE, Christian [DE/DE]; Georg-Herwegh-Strasse 22, D-67061 Ludwigshafen (DE). STEIN, Stefan [DE/DE]; Albert-Einstein-Strasse 12, D-55291 Saulheim (DE).					
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).					
(54) Titel: DYE TRANSFER INHIBITORS FOR DETERGENTS CONTAINING BLEACHING AGENTS					
(54) Bezeichnung: FARBSTOFFÜBERTRAGUNGSHINHIBTOREN FÜR BLEICHMITTEL ENTHALTENDE WASCHMITTEL					
(57) Abstract					
<p>The disclosure relates to the use of water-insoluble cross linked polymers containing either (a) units of 1-vinyl pyrrolidone and/or 1-vinyl imidazoles of formula (I), in which R, R¹ and R² are identical or different and stand for H, C₁-C₄ alkyl or phenyl, or (b) units of 4-vinyl-pyridine-N-oxide incorporated by polymerisation, in either case in the form of fine particles, at least 90 wt % of the polymers having a particle size of between 0.1 and 500 µm. The proposed cross-linked polymers are intended for use as additives for detergents containing a bleaching agent and having an alkyl benzene sulphonates content of not more than 8 wt.%, with the aim of preventing dye transfer during washing. Also disclosed are detergents containing water-insoluble cross-linked polymers in quantities of between 0.05 and 10 wt.%.</p>					
(57) Zusammenfassung					
<p>Verwendung von wasserunlöslichen, vernetzten Polymerisaten, die Einheiten von 1-Vinylpyrrolidon und/oder 1-Vinylimidazolen der Formel (I), in der R, R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für H, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl stehen, oder Einheiten von 4-Vinylpyridin-N-oxid eingepolymerisiert enthalten, in feinteiliger Form, wobei mindestens 90 Gew.-% der Polymerisate eine Partikelgröße von 0,1 bis 500 µm haben, als Additiv für Waschmittel, die ein Bleichmittel und höchstens 8 Gew.-% an Alkylbenzolsulfonaten enthalten, zur Verhinderung der Farbstoffübertragung während des Waschvorgangs sowie solche Waschmittel, die wasserunlösliche vernetzte Polymerisate in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-% enthalten.</p>					

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Farbstoffübertragungsinhibitoren für Bleichmittel enthaltende Waschmittel

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von wasserunlöslichen, vernetzten Polymerisaten als Additiv für Waschmittel zur Verhinderung der Farbstoffübertragung während des Waschvorgangs 10 sowie Waschmittel, die diese Polymerisate enthalten.

Die Verwendung von wasserlöslichen Homo- und Copolymerisaten aus 1-Vinylpyrrolidon und 1-Vinylimidazol als Farbstoffübertragungsinhibitor für Wasch- und Reinigungsmittel ist bekannt, vgl. 15 DE-B-22 32 353 und DE-A-28 14 287.

Aus der WO-A-94/2578 ist bekannt, Poly-(4-vinylpyridin-N-oxid) als Farbstoffübertragungsinhibitor in Waschmitteln zu verwenden. Auch hierbei handelt es sich um wasserlösliche Polymerisate.

20 Aus der EP-A-0 635 565 und der EP-A-0 635 566 ist die Verwendung von wasserlöslichen Vinylimidazol/Vinylpyrrolidon-Copolymerisaten als Farbstoffübertragungsinhibitor in unterschiedlichen Waschmittelformulierungen bekannt. Die wasserlöslichen Farbstoff- 25 Übertragungsinhibitoren bilden in der Waschflotte mit den Farbstoffen, die von gefärbten Textilien abgelöst sind, Komplexe. Dadurch wird die Anfärbung nicht gefärbter textiler Materialien bei der gemeinsamen Wäsche mit gefärbten textilen Materialien praktisch verhindert.

30 Die technische Verwendung von Farbstoffübertragungsinhibitoren ist bisher weitgehend auf Spezialwaschmittel begrenzt, die im Handel als Colorwaschmittel erhältlich sind. Um die Farbe der zu waschenden Textilien zu schonen, enthalten solche Waschmittel 35 meistens keine Bleichmittel. Die meisten Vollwaschmittel enthalten auch deshalb keine Farbübertragungsinhibitoren, weil in der Praxis die Meinung vorherrscht, daß der von den Textilien abgelöste Farbstoff in der Waschflotte durch das Bleichsystem zerstört wird. Hinzu kommt noch, daß viele polymere Farbstoffüber- 40 tragungsinhibitoren in Bleichmittel enthaltenden Waschmittel- formulierungen von vornherein ungeeignet sind, weil sie von den Bleichmitteln oxidiert werden und dadurch ihre Wirksamkeit verlieren. Wasserlösliche Farbstoffübertragungsinhibitoren tragen zudem bei den hohen in der Vollwäsche üblichen Temperaturen zur 45 Ablösung von Farbstoffen gefärbter Textilien bei und führen zu einem verstärkten Verblasen der Farben der gewaschenen Textilien.

2

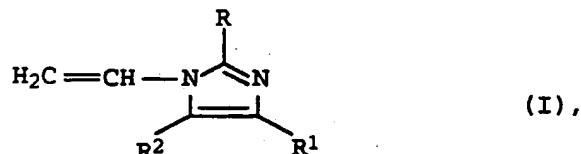
Aus der älteren, nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 44 21 179.1 ist die Verwendung von wasserunlöslichen, vernetzten Polymerisaten, die Einheiten von 1-Vinylpyrrolidon und/oder 1-Vinylimidazolen oder Einheiten von 4-Vinylpyridin-N-5 Oxid einpolymerisiert enthalten, in feinteiliger Form als Additiv für Wasch- und Reinigungsmittel zur Verhinderung der Farbstoffübertragung während des Waschvorgangs bekannt. Die vernetzten Polymerisate haben eine Partikelgröße von 0,1 bis 500 μm .

10 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für Bleichmittel enthaltende Waschmittel geeignete Farbstoffübertragungsinhibitoren zur Verfügung zu stellen, die mit dem Bleichmittel gut verträglich sind und die die Farbstoffablösung von den gefärbten Textilien praktisch nicht unterstützen.

15

Die Aufgabe wird gelöst mit der Verwendung von wasserunlöslichen, vernetzten Polymerisaten, die Einheiten von 1-Vinylpyrrolidon und/oder 1-Vinylimidazolen der Formel

20



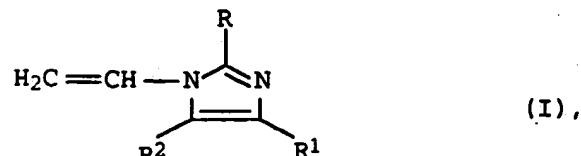
25

in der R, R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für H, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl stehen, oder Einheiten von 4-Vinylpyridin-N-oxid einpolymerisiert enthalten, in feinteiliger Form, wobei mindestens 90 Gew.-% der Polymerisate eine Partikelgröße von 0,1 bis 500 μm haben, als Additiv für Waschmittel, die ein Bleichmittel und höchstens 8 Gew.-% an Alkylbenzolsulfonaten enthalten, zur Verhinderung der Farbstoffübertragung während des Waschvorgangs.

35 Gegenstand der Erfindung sind außerdem Waschmittel auf der Basis von anionischen und nichtionischen Tensiden mit einem Gehalt von Alkylbenzolsulfonaten von höchstens 8 Gew.-%, die, jeweils bezogen auf die Formulierung,

40 - 0,1 bis 10 Gew.-% an wasserunlöslichen, vernetzten Polymerisaten, die Einheiten von 1-Vinylpyrrolidon und/oder 1-Vinylimidazolen der Formel

45



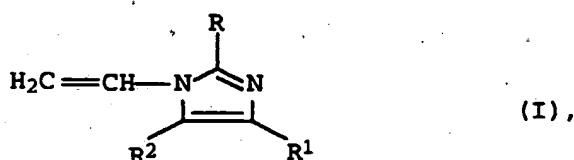
in der R, R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für H, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl stehen, oder Einheiten von 4-Vinylpyridin-N-oxid einpolymerisiert enthalten, in feinteiliger Form, wobei mindestens 90 Gew.-% der Polymerisate 5 eine Partikelgröße von 0,1 bis 500 µm haben,

und

- 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines Bleichmittels enthalten 10 sowie Waschmittel, die zusätzlich 0,1 bis 15 Gew.-% eines Bleichaktivators enthalten.

Wasserunlösliche vernetzte Polymerisate wurden bisher aus sorptionskinetischen Gründen nicht als Farbstoffübertragungsinhibitoren 15 verwendet. Überraschend wurde jetzt gefunden, daß wasserunlösliche vernetzte Polymerisate, die eine Partikelgröße von 0,1 bis 500 µm haben, hervorragende Farbstoffübertragungsinhibitoren in Bleichmittel enthaltenden Waschmitteln mit einem Gehalt von 20 höchstens 8 Gew.-% an Alkylbenzolsulfonaten sind.

Geeignete wasserunlösliche, vernetzte Polymerisate sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man als Monomere der Gruppe (a) 1-Vinylpyrrolidon und/oder 1-Vinylimidazole der Formel 25



30

in der R, R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für H, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl stehen, verwendet. Die Substituenten R, R¹ und R² stehen bevorzugt für H, CH₃ und C₂H₅.

35

Monomere der Gruppe (a) sind beispielsweise 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 2-Ethyl-1-vinylimidazol, 2-Propyl-1-vinylimidazol, 2-Butyl-1-vinylimidazol, 2,4-Dimethyl-1-vinylimidazol, 2,5-Dimethyl-1-vinylimidazol, 40 2-Ethyl-4-methyl-1-vinylimidazol, 2-Ethyl-5-methyl-1-vinylimidazol, 2,4,5-Trimethyl-1-vinylimidazol, 4,5-Diethyl-2-methyl-1-vinylimidazol, 4-Methyl-1-vinylimidazol, 5-Methyl-1-vinylimidazol, 4-Ethyl-1-vinylimidazol, 4,5-Dimethyl-1-vinylimidazol oder 2,4,5-Triethyl-1-vinylimidazol. 45 Man kann auch Mischungen der genannten Monomere in beliebigen Verhältnissen einsetzen. Vorzugsweise setzt man 2-Methyl-1-vinylimidazol, 2-Ethyl-1-vinylimidazol, 2-Ethyl-4-methyl-1-vinyl-

imidazol, 4-Methyl-1-vinylimidazol oder Mischungen aus 1-Vinylpyrrolidon und 1-Vinylimidazol oder Mischungen aus 1-Vinylpyrrolidon und 2-Methyl-1-vinylimidazol als Monomer der Gruppe (a) ein. Ganz besonders bevorzugt werden 1-Vinylimidazol, 5 1-Vinylpyrrolidon und 2-Methyl-1-vinylimidazol. Die Polymerisate enthalten die Monomeren der Gruppe (a) vorzugsweise in Mengen von 40 bis 99,999 Gew.-% einpolymerisiert.

Um die vernetzten, wasserunlöslichen Polymerisate herzustellen, 10 kann man die Monomeren der Gruppe (a) gegebenenfalls mit den Monomeren der Gruppe (b) copolymerisieren. Hierunter sollen monoethylenisch ungesättigte Monomere verstanden werden, die von den Monomeren der Gruppe (a) verschieden sind, z.B. Acrylamide, Vinyllester, Vinylether, (Meth)acrylester, (Meth)acrylsäure, 15 Maleinsäure, Maleinsäureester, Styrol, 1-Alkene, 1-Vinylcaprolactam, 1-Vinyloxazolidinon, 1-Vinyltriazol, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid und/oder N-Vinyl-N-methylacetamid.

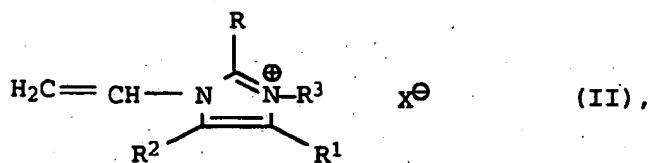
Vorzugsweise setzt man (Meth)acrylsäureester als Monomer (b) ein, 20 die sich von Aminoalkoholen ableiten. Diese Monomeren enthalten ein basisches Stickstoffatom. Sie werden entweder in Form der freien Basen oder in neutralisierter oder quaternisierter Form eingesetzt. Weitere bevorzugte Monomere sind Monomere, die ein basisches Stickstoffatom und eine Amidgruppe im Molekül enthalten. Beispiele für die genannten bevorzugt in Betracht kommenden Monomeren sind N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate, z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, 25 Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat und Diethylaminopropylmethacrylat. Basische Monomere, die zusätzlich eine Amidgruppierung im Molekül enthalten, sind N,N'-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide, beispielsweise N,N-Di-C₁- bis C₃-alkylamino-C₂- bis C₆-alkyl(meth)acrylamide, wie beispielsweise Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethyl-30 methacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethyl-methacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid und Dimethylamino-propylmethacrylamid.

Weitere Monomere, die ein basisches Stickstoffatom haben, sind 40 4-Vinylpyridin, 2-Vinylpyridin, Diallyldi-(C₁- bis C₁₂-alkyl)ammonium-Verbindungen und Diallyl-C₁- bis C₁₂-alkylamine. Die basischen Monomere werden bei der Copolymerisation in Form der freien Basen, der Salze mit organischen oder anorganischen Säuren oder in quaternierter Form eingesetzt. Für die Quaternierung eignen 45 sich beispielsweise Alkylhalogenide mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe, beispielsweise Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid. Die Quaternierung der stickstoffhaltigen basischen

Monomeren kann auch durch Umsetzung mit Dialkylsulfaten, insbesondere mit Diethylsulfat oder Dimethylsulfat, vorgenommen werden. Beispiele für quaternierte Monomere sind Trimethylammonium-ethylmethacrylatchlorid, Dimethylethylammoniummethacrylat-

5 ethylsulfat und Dimethylethylammoniummethacrylamidethylsulfat. Außerdem eignen sich 1-Vinylimidazolium-Verbindungen, die beispielsweise mit C₁- bis C₁₈-Alkylhalogeniden, Dialkylsulfaten oder Benzylchlorid quaterniert oder mit einer Säure in die Salzform überführt sind. Solche Monomere können beispielsweise mit
 10 Hilfe der allgemeinen Formel

10 Hilfe der allgemeinen Formel



in der

$R, R^1, R^2 = H, C_1$ - bis C_4 -Alkyl oder Phenyl.

20 R³ = H, C₁ bis C₁₈-Alkyl oder Benzyl und
 x^{\ominus} ein Anion ist,

charakterisiert werden. In Formel II kann das Anion ein Halogenion, ein Alkylsulfatanion oder auch der Rest einer anorganischen 25 oder organischen Säure sein. Beispiele für quaternierte 1-Vinylimidazole der Formel II sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Benzyl-1-vinylimidazoliumchlorid oder 3-Ethyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat. Selbstverständlich können auch die Polymerisate, die Monomere (a) und gegebenenfalls 1-Vinylimidazol 30 oder basische Monomere (b) enthalten, durch Umsetzung mit üblichen Quaternisierungsmitteln wie Dimethylsulfat oder Methylchlorid teilweise quaternisiert werden. Sofern die Monomeren (b) eingesetzt werden, sind sie z.B. bis zu 50 Mol-% in den vernetzten Copolymerisaten in einpolymerisierter Form enthalten.

35

Die direkte Herstellung von wasserunlöslichen vernetzten Polymeren erfolgt durch Polymerisation der Monomeren (a) und gegebenenfalls (b) in Gegenwart von Monomeren der Gruppe (c). Hierbei handelt es sich um solche Monomeren, die mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül enthalten. Verbindungen dieser Art werden üblicherweise bei Polymerisationsreaktionen als Vernetzer eingesetzt.

45 Geeignete Vernetzer dieser Art sind zum Beispiel Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein:

die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen. Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 5 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglycol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxy-10 methyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglycolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetra-propylenglykol, 3-Thiopentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, 15 Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10 000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pantantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung 20 mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden.

Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten 30 C₃- bis C₆-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octa-35 decen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

40 Weitere geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

Geeignet sind außerdem geradkettig oder verzweigte, lineare oder 45 cyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, die bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z.B.

Divinylbenzol, Divinyltoluol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 - 20 000. Als Vernetzer sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Methacrylsäureamide und N-Allyl-
5 amine von mindestens zweiwertigen Aminen. Solche Amine sind zum Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbon-
10 säuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, 15 mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid.

Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan 20 oder Tetravinylsilan. Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten Verbindungen eingesetzt werden. Vorzugsweise enthalten die unlöslichen Polymerisate N,N'-Divinylethylenharnstoff als Vernetzer einpolymerisiert.

25 Die wasserunlöslichen vernetzten Polymerisate enthalten die Monomeren der Gruppe (c) beispielsweise in Mengen von 0,001 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 10 Mol-% in einpolymerisierter Form. Bevorzugt in Betracht kommende Polymerisate enthalten mit N,N-Divinylethylenharnstoff vernetzte Polymerisate aus 1-Vinylpyrrolidon, 30 1-Vinylimidazol und/oder 2-Methyl-1-vinylimidazol.

Die Monomeren werden üblicherweise unter Verwendung radikalbildender Initiatoren, in der Regel in einer Inertgasatmosphäre polymerisiert. Als radikalbildende Initiatoren können Wasser-
35 stoffperoxid oder anorganische Persulfate verwendet werden, ebenso organische Verbindungen vom Peroxid-, Peroxiester-, Percarbonat- oder Azotyp, wie z.B. Dibenzoylperoxid, Di-t-butylperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, t-Butylperpivalat, t-Amylperpivalat, t-Butylperneodecanoat, 2,2'-Azo-
40 bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure), 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und Dimethyl-2,2'-azobis(isobutyrat). Man kann selbstverständlich auch Initiator-
45 mischungen oder die bekannten Redoxinitiatoren verwenden.

Die wasserunlöslichen vernetzten Polymerisate können nach allen bekannten Polymerisationsverfahren hergestellt werden.

Geeignete Polymerisationsverfahren sind neben der Substanz- und 5 der Gelpolymerisation die Emulsions- und umgekehrte Emulsions- polymerisation. Insbesondere eignen sich jedoch die Suspensions- polymerisation, die umgekehrte Suspensionspolymerisation, die Fällungspolymerisation und die Popcornpolymerisation, die sich durch ihre leichte Durchführbarkeit auszeichnen und bei denen 10 der Polymerisationsprozeß so gesteuert werden kann, daß das Polymerisat direkt in feinteiliger Form anfällt.

Bei der Suspensionspolymerisation werden die Monomeren in einer wäßrigen Salzlösung, z.B. einer wäßrigen Natriumsulfatlösung, 15 durch Rühren zu Tröpfchen dispergiert und durch Zugabe eines Radikale bildenden Starters polymerisiert. Zum Stabilisieren der dispergierten Monomertröpfchen und später der suspendierten Polymerisatteilchen können Schutzkolloide, anorganische Suspensionsmittel oder Emulgatoren eingesetzt werden. Die Eigen- 20 schaften der Polymerisate können durch Zugabe sogenannter Porenbildner wie Essigsäureethylester, Cyclohexan, n-Pantan, n-Hexan, n-Octan, n-Butanol, i-Decanol, Methylethyleketon oder i-Propylacetat wesentlich beeinflußt werden. Die Teilchengröße kann z.B. durch die Art und Konzentration an Dispergierhilfsmittel sowie, 25 durch die Auswahl des Rührwerks und die Rührgeschwindigkeit beeinflußt werden. Das Suspensionspolymerisat wird durch Filtrieren oder Zentrifugieren isoliert, gründlich gewaschen, getrocknet und, falls erforderlich, zu Teilchen mit einer Größe von weniger als 500 µm gemahlen. Das Mahlen kann auch im nassen Zustand 30 erfolgen. Fallen die Polymere in Form feiner Perlen an, so handelt es sich um eine Perlpolymerisation.

Bei der Methode der umgekehrten Suspensionspolymerisation werden die Monomeren in Wasser gelöst und diese Phase in einem inerten 35 organischen Solvens, beispielsweise Cyclohexan, suspendiert und polymerisiert. Dem System werden zweckmäßig Schutzkolloide oder Emulgatoren zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion kann das Wasser z.B. durch azeotrope Destillation entfernt und das Produkt durch Filtration isoliert werden.

40 Die Fällungspolymerisation beruht auf der Verwendung von Lösemitteln oder Lösemittelgemischen, in denen sich die zu polymerisierenden Monomeren lösen, nicht jedoch das entstehende Polymere. Das nicht oder nur begrenzt lösliche Polymere fällt während 45 der Polymerisation aus dem Reaktionsgemisch aus. Man erhält Dispersionen (Suspensionen), die gegebenenfalls durch Zugabe von Dispergatoren stabilisiert werden können. Geeignete Lösemittel

sind z.B. n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, Diethylether, t-Butyl-methylether, Aceton, Methylmethyleketon, Diethylketon, Ethyl- und Methylacetat, Hexan-1-ol und Octan-1-ol. Die Aufarbeitung der Fällungspolymerisate erfolgt durch Filtrieren, Waschen, Trocknen 5 und, falls notwendig, Mahlen oder Klassieren.

Bei der Substanz- oder Massepolymerisation werden die Monomere in Abwesenheit von Löse- oder Verdünnungsmitteln polymerisiert.

10 Ein spezielles Verfahren zur Herstellung vernetzter Polymerisate ist die sogenannte Popcornpolymerisation oder proliferierende Polymerisation (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 13, S. 453-463, 1988). Sie kann als Fällungspolymerisation oder als Polymerisation in Substanz durchgeführt werden. Auf den 15 Einsatz eines radikalbildenden Initiators kann hier zum Teil verzichtet werden. Auch die Zugabe von Vernetzern ist teilweise nicht notwendig.

Löst man monoethylenisch ungesättigte Verbindungen in einem Löse-
20 mittel oder Lösemittelgemisch und polymerisiert sie in Gegenwart geeigneter Vernetzer, so entstehen vernetzte Polymere vom Gel-Typ. Vernetzte Polymere vom Gel-Typ können auch erhalten werden durch nachträgliches Vernetzen von gelösten Polymeren, z.B. mit Peroxiden. So kann man beispielsweise wasserlösliche Polymerisate 25 von 1-Vinylpyrrolidon und/oder 1-Vinylimidazolen der Formel I (d.h. Homo- und Copolymerisate, die jeweils durch alleiniges Polymerisieren mindestens eines Monomeren der Gruppe (a) herstellbar sind) durch nachträgliches Vernetzen mit z.B. Peroxiden oder Hydroperoxiden oder durch Einwirkung energiereicher Strah-
30 len, z.B. UV-, γ - oder Elektronenstrahlen in wasserunlösliche vernetzte Polymerisate überführen.

Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, die Polymerisation in Gegenwart von Polymerisationsreglern durchzuführen. Bevorzugt 35 werden Polymerisationsregler, die Schwefel in gebundener Form enthalten. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Natriumdisulfit, Natriumdithionit, Diethanolsulfid, Ethylthioethanol, Thioglykol, Di-n-hexyldisulfid, Di-n-butylsulfid, 2-Mercaptoethanol, 1,3-Mercaptopropanol, Ethylthioglykolat, Mercaptoessigsäure und Thioglycerin.

Die Herstellung von wasserunlöslichen, vernetzten Polymerisaten, die 4-Vinylpyridin-N-oxid (formal) einpolymerisiert enthalten, erfolgt durch vernetzende Copolymerisation von 4-Vinylpyridin 45 und anschließende N-Oxidation des Pyridinringes mit z.B. in situ herstellter Peressigsäure.

Die wasserunlöslichen vernetzten Polymerisate werden in üblicher Weise isoliert und, falls erforderlich, zu Teilchen vermahlen, die in trockenem Zustand (Feuchtigkeitsgehalt bis maximal 2 Gew.-%) zu mindestens 90 Gew.-% eine Partikelgröße von 0,1 bis 5 500 µm, vorzugsweise 0,1 bis 250 und insbesondere von 0,1 bis 100 µm besitzen.

Die Messung der Partikelgröße erfolgt an getrockneten Polymerisaten mit Hilfe der Schwingssiebanalyse. Für den Bereich 0,1 bis 10 50 µm wird zusätzlich die Laserlichtbeugung an in Luft oder in Cyclohexan (kein Quellungsmittel) dispergierten Teilchen eingesetzt (Master Sizer, Malvern Instruments GmbH).

Das Zerkleinern kann nicht nur durch Trockenmahlen sondern 15 selbstverständlich auch durch Naßmahlen erfolgen. Die vernetzten Produkte, die häufig eine unregelmäßige Form aufweisen, können, falls erwünscht, durch unterschiedliche Klassierverfahren (Sieben, Sichten, Hydroklassieren) in verschiedene Kornklassen aufgetrennt werden. Die wasserunlöslichen vernetzten Polymerisate 20 werden erfindungsgemäß in feinteiliger Form, wobei mindestens 90 Gew.-% der Polymerisate eine Partikelgröße von 0,1 bis 500 µm haben, als Additiv für Waschmittel, die ein Bleichmittel und höchstens 8 Gew.-% an Alkylsulfonaten enthalten oder die vorzugsweise frei von Alkylsulfonaten sind, zur Verhinderung der Farbstoffübertragung während des Waschvorgangs verwendet.

Die Waschmittel enthalten die erfindungsgemäß zu verwendenden 30 wasserunlöslichen, vernetzten Polymerisate in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,25 bis 1,5 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten anionische und/oder nichtionische Tenside. Der Gehalt an Tensiden in den Waschmitteln beträgt beispielsweise 2 bis 50, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-%. Als anionische Tenside kommen alle in Waschmittelformulierungen 35 üblicherweise eingesetzten anionischen oberflächenaktiven Verbindungen in Betracht, wobei jedoch Alkylbenzolsulfonate höchstens in einer Menge von 8 Gew.-%, bezogen auf die Waschmittelformulierungen anwesend sein dürfen. Die erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen sind vorzugsweise frei von Alkylbenzolsulfonaten. Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise 40 Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. C₉- bis C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂- bis C₁₃-Alkoholsulfate, Cetylulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat. Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte, ethoxylierte Fettalkohole. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch 45 hergestellt, daß man zunächst einen C₈- bis C₂₂-, vorzugsweise

11

C₁₀- bis C₁₈-Alkohol alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Fettalkohol 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Fettalkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierten Fettalkohole, die Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten enthalten. Die alkoxylierten Fettalkohole können außerdem Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten.

Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tensid einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

25 Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

30 Eine andere Klasse von nichtionischen Verbindungen sind N-Alkylglucamide mit 8 bis 22 C-Atomen in der Alkylkette sowie N-Acylsarcosinate, deren Acylgruppen sich von C₆- bis C₂₂-Carbonsäuren ableiten.

35 Die Waschmittel sind vorzugsweise pulverförmig. Sie können entweder nur eine Klasse der obengenannten Tenside oder auch eine Mischung aus mehreren Tensiden enthalten. Der Gehalt der Waschmittel an Alkylbenzolsulfonaten beträgt höchstens 8, vorzugsweise höchstens 4 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind solche pulverförmigen Waschmittel, die frei von Alkylbenzolsulfonaten sind. Die obengenannten anionischen Tenside können in Form der freien Säuren oder ihrer wasserlöslichen Alkali- und Ammoniumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind die Natriumsalze der Alkylsulfonsäuren bzw. der Alkoholsulfate.

Der Tensidgehalt der Waschmittel beträgt insgesamt beispielsweise 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 40 Gew.-%. Die erfindungsgemäßen pulverförmigen Waschmittel enthalten außerdem ein Bleichmittel. Hierunter sollen alle aktiv Sauerstoff freisetzenden üblicherweise in Waschmitteln verwendete Bleichmittel verstanden werden, z.B. Perborate und Percarbonate in Form ihrer Alkali-, vorzugsweise ihrer Natriumsalze. Weitere geeignete Bleichmittel sind anorganische und organische Persäuren in Form der Alkali- oder Magnesiumsalze oder gegebenenfalls auch in Form der freien Säuren. Beispiele für geeignete organische Percarbonsäuren oder ihre Salze sind beispielsweise Magnesium-Monoperphthalat, Phthalimidopercapronsäure und Dodecan-1,10-dipersäure. Ein Beispiel für ein anorganisches Persäure-Salz ist Kaliumperoxomonosulfat. Die Bleichmittel sind in Mengen von 5 bis 30, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% in den pulverförmigen Waschmitteln enthalten.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können außerdem zusätzlich 0,1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 6 Gew.-% mindestens eines Bleichaktivators enthalten. Geeignete Bleichaktivatoren sind beispielsweise Acylamine wie Tetraacetylethylendiamin, Tetraacetylglycoluril, N,N-Diacetyl-N,N-dimethylharnstoff und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin. Eine andere Klasse von Bleichaktivatoren stellen acyierte Lactame dar, wie beispielsweise Acetylcaprolactam, Octanoylcaprolactam und Benzoylcaprolactam. Als Bleichaktivatoren eignen sich außerdem substituierte Phenol-ester von Carbonsäuren wie Natrium-acetoxybenzolsulfonat, Natrium-octanoylbenzolsulfonat und Natrium-nonanoylbenzolsulfonat. Weitere geeignete Bleichaktivatoren sind acyierte Zucker wie Pentaacetylglucose, Anthranilderivate wie 2-Methylanthranil oder 2-Phenylanthranil, Enolester wie Isopropenylacetat, Oximester wie O-Acetylacetoxim und Carbonsäureanhydride wie Phthalsäureanhydrid oder Essigsäureanhydrid. Bevorzugt verwendete Bleichaktivatoren sind Tetraacetylethylendiamin, Natrium-nonanoylbenzolsulfonat und 2-Phenylanthranil.

Das Bleichsystem der pulverförmigen Waschmittel kann gegebenenfalls noch Bleichkatalysatoren enthalten. Geeignete Bleichkatalysatoren sind beispielsweise quaternierte Imine und Sulfonimine, die beispielsweise beschrieben sind in US-A-5 360 561, US-A-5 360 569 und EP-A-0 453 003. Besonders wirksame Bleichkatalysatoren sind Mangankomplexe, die beispielsweise in der WO-A-94/21777 beschrieben sind. Solche Verbindungen werden im Falle ihren Einsatzes in den Waschmitteln höchstens in Mengen bis zu 0,1 % angewendet. Falls überhaupt Bleichkatalysatoren in die pulverförmigen Waschmittel eingearbeitet werden, so sind sie in

den Waschmittelformulierungen in Mengen bis zu höchstens 1,5, vorzugsweise bis zu höchstens 0,5 Gew.-% enthalten.

Ein Vollwaschmittel, das ein Bleichsystem enthält, kann bei-
5 spielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

- 3 bis 50, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids,
- 10 - 5 bis 60, vorzugsweise 15 bis 45 Gew.-% mindestens eines anorganischen Builders,
- 0 bis zu 20, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% mindestens eines organischen Cobuilders, vorzugsweise eines Copolymerisates
15 aus Acrylsäure und Maleinsäure einer Molmasse von 70000 und/ oder Polyasparaginsäure,
- 5 bis 30, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% eines anorganischen Bleichmittels,
20
- 0,05 bis 1,5, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-% der erfindungsgemäß einzusetzenden wasserunlöslichen, vernetzten Polymerisate,
- 25 - 0,1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% eines Bleichaktivators und
- 0 bis 1, vorzugsweise bis höchstens 0,5 Gew.-% eines Bleichkatalysators.

30 Die obenbeschriebenen Bleichsysteme enthaltenden Vollwaschmittel können gegebenenweise weitere übliche Zusätze enthalten. Hierzu gehören beispielsweise Stellmittel wie Natriumsulfat, Komplexbildner, Phosphonate, optische Aufheller, Enzyme, Parfümöle,
35 Schaumdämpfer, Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymerate.

Beispiele

Herstellung von wasserunlöslichen vernetzten Polymerisaten

40 Beispiel 1

In einem Rührgefäß mit aufgesetztem Rückflußkühler wurden 400 g Essigsäureethylester, 100 g 1-Vinylimidazol und 10 g
45 N,N'-Divinylethylenharnstoff vorgelegt und unter Zugabe von 1,0 g t-Butylperpivalat auf 72°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das entstandene Produkt

14

wurde über eine Filternutsche abgesaugt, mit 100 g Essigsäure-ethylester gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Man erhielt ein weißes, feinkörniges Pulver in einer Ausbeute von 90 %.

5

Beispiel 2

In einem 200 ml fassenden Kolben, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und einer Apparatur für das Arbeiten unter 10 Schutzgas ausgestattet war, wurden 800 g Cyclohexan und 8,4 g eines Glycerinmonooleats, das mit 24 Ethylenoxideinheiten pro Molekül umgesetzt worden war, auf 40°C aufgeheizt. Sobald diese Temperatur erreicht war, wurde während 30 Minuten ein Gemisch aus 100 g N-Vinylpyrrolidon, 100 g N-Vinylimidazol, 10 g Divinyl-15 ethylenharnstoff, 0,5 g 2,2'-Azobis(amidinopropan)dihydrochlorid und 140 g Wasser zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung sechzehn Stunden bei 40°C gerührt. Die Temperatur wurde anschließend bis zum Sieden des Gemisches angehoben und das Wasser azeotrop über einen Wasserauskreiser aus dem Reaktionsgemisch 20 abdestilliert. Das entstandene Produkt wurde über eine Filternutsche abgesaugt, mit 200 g Cyclohexan gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C für 8 Stunden getrocknet. Man erhielt 186 g eines feinen Pulvers.

25 Die Basiszusammensetzung erfindungsgemäßer farbschonender Vollwaschmittel mit Bleichsystemen ist in Tabelle 1 beispielhaft aufgeführt. Die Zahlenangaben in Tabelle 1 bedeuten Gew.-%.

30

35

40

45

Tabelle 1: Waschmittelzusammensetzungen

	I	II	III	IV	V	VI
Polymer gemäß Anmeldung	1,0	0,5	1,0	1,0	0,5	0,5
Na-Perborat-Tetrahydrat	12,5	22,9			14,0	
Na-Percarbonat			15,0	22		18,0
TAED	4,0	3,8	4,0	4,0		
2-Phenylanthranil					4,0	
NOBS					4,0	
Na-Laurylsulfat		7,7	7,5	5,0	5,5	
C ₁₀ /C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat-Na-Salz	3,1			2,5		7,5
Seife	2,8	0,6	3,0	1,5	1,5	
C ₁₃ /C ₁₅ -Oxoalkohol * 3 EO		3,0				
C ₁₃ /C ₁₅ -Oxoalkohol * 7 EO	4,7		6,0	13,5	4,0	7,5
C ₁₃ /C ₁₅ -Oxoalkohol * 10 EO		3,0				
Laurylalkohol * 13 EO				2,0		5,0
Zeolith A	25,0	25,0	18,0		30,0	15,0
Zeolith P				38,0		
SKS6			8,0			15,0
Na-Disilikat	4,5	3,9		0,5	4,5	
Mg-Silikat	1,0			1,0	1,0	
Natriumsulfat	25,0	2,9	2,5	2,0	2,5	8,5

	I	II	III	IV	V	VI
Natriumhydrogencarbonat			6,5	6,5		
Natriumcarbonat	12,0	13,6			10,0	8,0
Carboxymethylcellulose	0,6	1,3	0,6	1,0	0,6	0,6
Copolymeres AS/MS, Molmasse 70000	2,0	5,0	5,0		7,5	3,5
Zitronensäure		6,8				2,5
Wasser	auf 100					

Abkürzungen in Tabelle 1 haben folgende Bedeutung:

TAED: Tetraacetyl ethylenediamin
 NOBS: Nonanoylbenzolsulfonfönsäure-Na-Salz
 SKS6: Schichtsilikat-Na-Salz (Hersteller Fa. Hoechst
 EO: Ethylenoxid
 AS: Acrylsäure
 MS: Maleinsäure

Zur Prüfung der farbübertragungsinhibierenden Wirkung und der farbablösenden Wirkung wurden in Waschmittel II (mit Wasser auf 100 % ergänzt) verschiedene erfindungsgemäße Farbübertragungs-
5 inhibitoren im Vergleich mit anderen Strukturen geprüft.

Weiβes Baumwoll-Prüfgewebe wurde unter den in Tabelle 2 genannten Waschbedingungen und unter Zusatz des Waschmittel II gemäß Tabelle 1 in Gegenwart von Farbgewebe gewaschen. Der Farbstoff 10 wurde während des Waschvorgangs teilweise von Baumwolltest-färbungen abgelöst.

Tabelle 2: Waschbedingungen (FARBÜBERTRAGUNGSHINHIBIERUNG)

15	Gerät	Launder-O-meter	
	Zyklen	1	
	Dauer	30 min	
	Temperatur	60°C	
	Wasserhärte	3 mmol/l	
20	Farbstoffmischung	2,5 g	Farbgewebe
	Prüfgewebe	2,5 g	Baumwollnessel (gebleicht)
	Flottenmenge	250 ml	
	Flottenverhältnis	1:50	
	Waschmittel	Nr. II aus Tab. 1	
25	Waschmittelkonzentration	5,0 g/l	

Tabelle 2 enthält die Waschbedingungen für die Beispiele zur Farbübertragungshinhibierung. Die Zusammensetzung des verwendeten Waschmittels ist in Tabelle 1 gegeben. Die Messung der Anfärbung 30 des Prüfgewebes erfolgte photometrisch. Aus den an den einzelnen Prüfgeweben gemessenen Remissionswerten wurden nach dem in A. Kud, Seifen, Öle, Fette, Wachse, Band 119, S. 590-594, (1993), beschriebenen Verfahren die jeweiligen Farbstärken der Anfärbungen bestimmt. Aus den Farbstärken für den Versuch mit der jeweiligen Prüfsubstanz, der Farbstärke für den Versuch ohne Prüfsubstanz und der Farbstärke des Prüfgewebes vor der Wäsche wird nach dem in o.g. Literaturstelle beschriebenen Verfahren die farbübertragungshinhibierende Wirkung der Prüfsubstanz in % ermittelt (FARBÜBERTRAGUNGSHINHIBIERUNG wird dabei analog zur 40 VERGRAUUNGSHINHIBIERUNG behandelt). Die Wirksamkeiten für die ermittelte Farbstoffübertragungshinhibierung sind in Tabelle 3 für die verschiedenen Farbstoffe aufgeführt. An 2 Baumwolltestfärbungen wurden zusätzlich die Farbablösung bei 5maliger Wäsche des Prüfgewebes mit der die Prüfsubstanz enthaltenden Waschmittel-
45 formulierung ermittelt. Gemessen wurde die prozentuale Minderung der Farbstärke des Prüfgewebes. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 3: Farbübertragungsinhibierung (Zahlenwerte sind %-Wirk-samkeit)

5	Beispiel Nr.	Polymer	Direkt-rot 212	Direkt-schwarz 22	Direkt-orange 39	Direkt-schwarz 51	Direkt-blau 71
10	1	1	40,7	74,8	24,0	63,0	56,8
15	2	2	48,1	71,6	16,1	61,5	59,4
Vergleichsbeispiel Nr.							
20	1	PVP ¹⁾	56,7	28,2	8,0	3,4	83,7
25	2	VI/VP ²⁾	69,9	68,8	6,9	44,3	71,8

1) Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 50 (gemessen nach H. Fikentscher in 1 %iger wässriger Lösung bei 25°C und pH 7)

2) wasserlösliches Copolymerisat aus Vinylimidazol und N-Vinyl-pyrrolidon (K-Wert 18)

Tabelle 4: Farbablösung

20	Beispiel Nr.	Polymer	Direkt-blau 71	Direkt-rot 212
25	3	1	36,4	35,5
30	4	2	38,2	39,7
Vergleichsbeispiel Nr.				
35	3	PVP	40,6	41,1
40	4	VI/VP	49,1	43,1
45	5	ohne Polymer	26,2	33,2

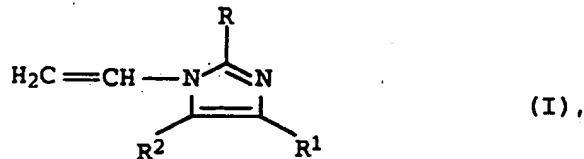
Die Ergebnisse mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Polymeren zeigen, daß in Bleichsysteme enthaltenden Vollwaschmitteln eine sehr gute farbübertragungsinhibierende Wirkung erzielt wird und die erfindungsgemäß einzusetzenden unlöslichen Polymere farbschonender sind, indem sie deutlich weniger Farbstoff von gefärbten Textilien abziehen.

Der Zusatz der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymeren hat zudem keinen negativen Einfluß auf das Bleichsystem. Bei Waschversuchen mit der Formulierung II bei Temperaturen von 20 bis 60°C wurde keine Verschlechterung des Bleichergebnisses bei Testwäschewaschen von Geweben festgestellt, die mit Tee, Rotwein oder Gras verschmutzt waren.

Patentansprüche

1. Verwendung von wasserunlöslichen, vernetzten Polymerisaten,
 5 die Einheiten von 1-Vinylpyrrolidon und/oder 1-Vinyl-
 imidazolen der Formel

10



15 in der R, R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für H, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl stehen, oder Einheiten von 4-Vinylpyridin-N-oxid einpolymerisiert enthalten, in feinteiliger Form, wobei mindestens 90 Gew.-% der Polymerisate eine Partikelgröße von 0,1 bis 500 µm haben, als Additiv für Waschmittel, die ein Bleichmittel und höchstens 8 Gew.-% an Alkylbenzolsulfonaten enthalten, zur Verhinderung der Farbstoffübertragung während des Waschvorgangs.

20 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 90 Gew.-% der Polymerisate eine Partikelgröße von 0,1 bis 250 µm haben.

25 3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 90 Gew.-% der Polymerisate eine Partikelgröße von 0,1 bis 50 µm haben.

30 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserunlöslichen, vernetzten Polymerisate nach der Methode der Suspensionspolymerisation, der umgekehrten Suspensionspolymerisation, der Fällungspolymerisation oder der Popcornpolymerisation hergestellt werden.

35 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate N,N'-Divinylethylenharnstoff als Vernetzer einpolymerisiert enthalten.

40 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man mit N,N'-Divinylethylenharnstoff vernetzte Polymerisate aus 1-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazol und/oder 2-Methyl-1-vinylimidazol einsetzt.

45

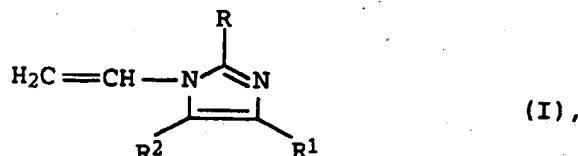
20

7. Waschmittel auf der Basis von anionischen und nichtionischen Tensiden mit einem Gehalt an Alkylbenzolsulfonaten von höchstens 8 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, daß sie, jeweils bezogen auf die Formulierung,

5

- 0,05 bis 10 Gew.-% an wasserunlöslichen, vernetzten Polymeraten, die Einheiten von 1-Vinylpyrrolidon und/oder 1-Vinylimidazolen der Formel

10



15

in der R, R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für H, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl stehen, oder Einheiten von 4-Vinylpyridin-N-oxid einpolymerisiert enthalten, in feinteiliger Form, wobei mindestens 90 Gew.-% der Polymerisate eine Partikelgröße von 0,1 bis 500 µm haben.

20

und

- 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines Bleichmittels enthalten

25 8

sie zusätzlich 0,1 bis 15 Gew.-% eines Bleichaktivators enthalten.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No

PCT/EP 96/02113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP,A,0 719 856 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 3 July 1996 see page 2, line 5 - page 19, line 30 ---	1-4,7,8
P,X	DE,A,44 21 179 (BASF AG) 21 December 1995 cited in the application see the whole document ---	1-8
X	DE,A,42 44 386 (BASF AG) 30 June 1994 see page 2, line 28 - page 4, line 11 see page 5, line 19 - page 10, line 65 ---	1-8
P,X	DE,A,43 41 072 (BASF AG) 8 June 1995 see page 2, line 40 - page 3, line 62 see page 5, line 33 - page 9, line 20 ---	1,7,8 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

1 Date of the actual completion of the international search

2 September 1996

Date of mailing of the international search report

11.09.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Doolan, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Appl. No.

PCT/EP 96/02113

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	<p>RESEARCH DISCLOSURE, no. 377, 1 - 30 September 1995, EMSWORTH GB, pages 609-611, XP000536199 BASF AKTIENGESELLSCHAFT: "use of crosslinked copolymers as color transfer inhibitors in detergents" see the whole document</p> <p>-----</p> <p>EP,A,0 635 565 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 25 January 1995 see page 2, line 40 - page 3, line 12 see page 9, line 5 - page 9, line 40; examples 1-4</p> <p>-----</p>	1-8
A		1,7,8

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02113

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-719856	03-07-96	NONE		
DE-A-4421179	21-12-95	AU-B-	2674195	15-01-96
		WO-A-	9535360	28-12-95
DE-A-4244386	30-06-94	WO-A-	9414861	07-07-94
		EP-A-	0677067	18-10-95
		JP-T-	8505166	04-06-96
DE-A-4341072	08-06-95	CA-A-	2175353	08-06-95
		WO-A-	9515345	08-06-95
EP-A-635565	25-01-95	AU-B-	7314994	20-02-95
		CA-A-	2167371	02-02-95
		HU-A-	73068	28-06-96
		WO-A-	9503388	02-02-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02113

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/37

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	EP,A,0 719 856 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 3.Juli 1996 siehe Seite 2, Zeile 5 - Seite 19, Zeile 30 ---	1-4,7,8
P,X	DE,A,44 21 179 (BASF AG) 21.Dezember 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-8
X	DE,A,42 44 386 (BASF AG) 30.Juni 1994 siehe Seite 2, Zeile 28 - Seite 4, Zeile 11 siehe Seite 5, Zeile 19 - Seite 10, Zeile 65 ---	1-8
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

2. September 1996

11.09.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Doolan, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02113

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE,A,43 41 072 (BASF AG) 8.Juni 1995 siehe Seite 2, Zeile 40 - Seite 3, Zeile 62 siehe Seite 5, Zeile 33 - Seite 9, Zeile 20 ---	1,7,8
P,X	RESEARCH DISCLOSURE, Nr. 377, 1. - 30.September 1995, EMSWORTH GB, Seiten 609-611, XP000536199 BASF AKTIENGESELLSCHAFT: "use of crosslinked copolymers as color transfer inhibitors in detergents" siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	EP,A,0 635 565 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 25.Januar 1995 siehe Seite 2, Zeile 40 - Seite 3, Zeile 12 siehe Seite 9, Zeile 5 - Seite 9, Zeile 40; Beispiele 1-4 -----	1,7,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02113

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-719856	03-07-96	KEINE		
DE-A-4421179	21-12-95	AU-B- WO-A-	2674195 9535360	15-01-96 28-12-95
DE-A-4244386	30-06-94	WO-A- EP-A- JP-T-	9414861 0677067 8505166	07-07-94 18-10-95 04-06-96
DE-A-4341072	08-06-95	CA-A- WO-A-	2175353 9515345	08-06-95 08-06-95
EP-A-635565	25-01-95	AU-B- CA-A- HU-A- WO-A-	7314994 2167371 73068 9503388	20-02-95 02-02-95 28-06-96 02-02-95